

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 15 MAR 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 43 203.5

**Anmeldetag:** 18. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** Wacker-Chemie GmbH, 81737 München/DE

**Bezeichnung:** Hydrophile Siloxanopolymere und Verfahren  
zu deren Herstellung

**IPC:** C 08 G 77/42

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Januar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Walther

## Hydrophile Siloxancopolymere und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft hydrophile Siloxancopolymere und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5

US-A 5,001,210 beschreibt eine Methode zur Herstellung von Polyurethanen, bei der aminofunktionelle Siloxantelechele nach Umsatz mit cyclischen Carbonaten mit Di- oder Poly-isocyanaten in die Zielprodukte überführt werden. Polyether werden in Form von Diaminoopolyethern verwendet, die im Vergleich zu Polyetherdiolen und -monoolen teuer sind.

10

In EP-A 1 178 069 ist die Herstellung von Polyetherurethan-zwischenstufen beschrieben, indem Alkenylpolyether mit Diisocyanaten umgesetzt werden und an diese Silane, die hydrolyseempfindliche Gruppen tragen, addiert werden. Siloxankettenpolymere sind so nicht erhältlich.

15

Verzweigte Polyethersiloxane sind aus Chemical Abstracts 136: 38808 bekannt. Hydrogensiloxane werden mit Divinylsiloxanen und Allylpolyether gleichzeitig umgesetzt. Überschüssige Polyethermengen verbleiben ungebunden im Produktgemisch. Die Produkte werden als Textilweichmacher verwendet und sind frei von Urethan- und Harnstoffgruppen.

20

In US 2003/0032726 bzw. der korrespondierenden WO 02/088209 (A. Andrew Shores) ist ein Reaktionsprodukt beschrieben aus (A) Polyisocyanat, (B) Silicon, das ein Dimethylpolysiloxansegment und eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen enthält, (C) Reaktant mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Gruppen und einer oder mehreren ionisierbaren Gruppen und (D) gegebenenfalls einer organischen Substanz, die eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen aber keine ionisierbare Gruppen enthält und (E) Verbindung, die das Gegenion für genannte ionisierbare Gruppen liefert, wobei entweder das Silicon (B) oder der Reaktant (C) oder beide eine einzige Isocyanat-reaktive Gruppe enthält.

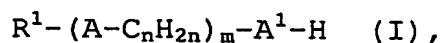
30

35

In US 2003/0032751 (A. Andrew Shores) ist ein Reaktionsprodukt beschrieben aus (A) Polyisocyanat, (B) Silicon, das ein Dimethylpolysiloxansegment und eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen enthält, (C) Reaktant mit einer oder mehreren Isocyanat-reaktiven Gruppen und einer oder mehreren ionisierbaren Gruppen und (D) gegebenenfalls einer organischen Substanz, die eine oder mehrere Isocyanat-reaktive Gruppen aber keine ionisierbare Gruppen enthält und (E) Verbindung, die das Gegenion für genannte ionisierbare Gruppen liefert, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht des Reaktionsproduktes 600 bis 20 000 ist.

Es bestand die Aufgabe hydrophile Siloxancopolymere bereitzustellen, wobei die hydrophilen Segmente oder Blöcke durch organische Gruppen unterbrochen sind, die als Donoren oder Akzeptoren bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirken. Weiterhin bestand die Aufgabe hydrophile Siloxancopolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren herstellbar sind und die in Wasser leicht zu dispergieren sind, insbesondere selbstdispersgierend sind, d.h. ohne Mitverwendung von Emulgatoren eine Emulsion, insbesondere Microemulsion, bilden. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem in einem ersten Schritt Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,

vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,

5 -C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest, vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

A<sup>1</sup> einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei R' einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet),

10 vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 2 oder 3, ist und

m eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 5 bis 50, ist, umgesetzt werden,

15 und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H-A<sup>1</sup>-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül

mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden,

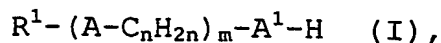
20 mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise niedriger ist als 2000 Gew.-ppm, bevorzugt niedriger ist als 500 Gew.-ppm.

Der Wassergehalt bezieht sich auf Raumtemperatur (20°C) und dem Druck der umgebenden Atmosphäre (1020 hPa).

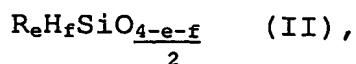
Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere besitzen eine Viskosität von vorzugsweise 1 000 bis 100 000 000 mPa's bei 25°C, bevorzugt 10 000 bis 10 000 000 mPa's bei 25°C.

30 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von hydrophilen Siloxancopolymeren indem in einem ersten Schritt

35 Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2) der allgemeinen Formel



- wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können, vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,
- A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- , -C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest, vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,
- $A^1$  einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR<sup>2</sup>- (wobei  $R^2$  einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet), vorzugsweise ein Sauerstoffatom -O-, bedeutet,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 2 oder 3, ist und
- m eine ganze positive Zahl, vorzugsweise 5 bis 50, ist, umgesetzt werden,
- und in einem zweiten Schritt die so erhaltenen H- $A^1$ -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden, mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm, vorzugsweise niedriger ist als 2000 Gew.-ppm, bevorzugt niedriger ist als 500 Gew.-ppm.
- Im ersten Verfahrensschritt werden als Organopolysiloxane (1) vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

e 0, 1, 2 oder 3,

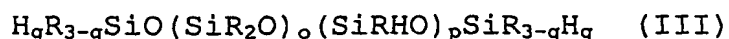
5 f 0, 1 oder 2

und die Summe von e+f 0, 1, 2 oder 3 ist,

mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome vorliegen, verwendet.

10

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (1) solche der allgemeinen Formel



15

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

g 0, 1 oder 2,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,

20 mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, bevorzugt mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome, vorliegen, verwendet.

Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (III) so verstanden werden, dass o Einheiten  $-(SiR_2O)-$  und p Einheiten  $-(SiRHO)-$  in beliebiger Weise im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

Besonders bevorzugt ist g in Formel (III) 1 und p in Formel

30 (III) 0 und es werden als Organopolysiloxane (1)  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydiorganosiloxane, insbesondere  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydimethylsiloxane, eingesetzt.

Die Organopolysiloxane (1) besitzen vorzugsweise eine

35 durchschnittliche Viskosität von 10 bis 1 000 mPa.s bei 25°C.

Beispiele für Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-,

2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-,  
neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest,  
Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-  
Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentyl-  
5 rest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-  
Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und  
Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie  
Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und  
Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-,  
10 Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-  
Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste,  
wie der Benzylrest, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie  
15 der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-  
isopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und  
Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen  
20 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der  
Methylrest besonders bevorzugt ist.

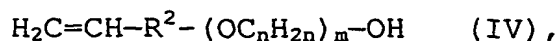
Beispiele für Reste R gelten im vollen Umfang für Reste R'.

R<sup>1</sup> bedeutet vorzugsweise einen einwertigen,  
Kohlenwasserstoffrest mit aliphatischer C-C-Mehrfachbindung.

Beispiele für Reste R<sup>1</sup> sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-  
Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-  
30 Pentenylrest, und Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl-  
und 1-Propinylrest.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R<sup>1</sup> um einen Alkenylreste,  
insbesondere  $\omega$ -Alkenylrest, wobei der Allylrest besonders  
35 bevorzugt ist.

Bevorzugt als oligomere oder polymere Verbindungen (2) sind  
Polyether der allgemeinen Formel



wobei  $\text{R}^2$  ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt ein Rest der Formel  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  ist und  $n$  und  $m$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugte Beispiele für Polyether (2) sind solche der allgemeinen Formel



wobei  $\text{R}^2$  die oben dafür angegebene Bedeutung hat und  $a$  und  $b$  0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist, mit der Maßgabe, dass die Summe  $a+b$  mindestens 1 ist, vorzugsweise 5 bis 50 ist.

Weitere Beispiele für oligomere oder polymere Verbindungen (2) sind ungesättigte Polyester, wie  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-[\text{O}(\text{O})\text{CC}_n\text{H}_{2n}]_m-\text{OH}$ , ungesättigte Polycarbonate, wie  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-[\text{OC}(\text{O})\text{OC}_n\text{H}_{2n}]_m-\text{OH}$  und ungesättigte Polyamide, wie  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}^2-[\text{NHC}(\text{O})\text{C}_n\text{H}_{2n}]_m-\text{NH}_2$ , wobei  $\text{R}^2$ ,  $n$  und  $m$  die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen (2) werden im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 1,0 bis 4,0, bevorzugt 1,3 bis 2,5 Mol Rest  $\text{R}^1$ , der vorzugsweise ein Rest mit aliphatischer C-C-Mehrfachbindung ist, bevorzugt ein  $\omega$ -Alkenylrest ist, je Grammatom Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (1) eingesetzt.

Im ersten Verfahrensschritt werden vorzugsweise die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (3) eingesetzt. Als Katalysatoren (3) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den



Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteilter Platin, das  
 5 sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B.  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-  
 10 Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Cyclohexanon, Platin-Vinyl-siloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-  
 15 platindichlorid, Trimethyldipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-di-chlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid, sowie Umsetzungsprodukte von  
 20 Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin oder Ammonium-Platinkomplexe.

Der Katalysator (3) wird im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 1 bis 50 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 20 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1) und Verbindungen  
 30 (2) eingesetzt.

Der erste Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren  
 35 Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der erste Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 60°C bis 140°C, bevorzugt 80°C bis 120°C, durchgeführt.

Im zweiten Verfahrensschritt werden als organische Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, bevorzugt solche der allgemeinen Formel



wobei  $\text{R}^3$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, eingesetzt.

10 Beispiele für organische Verbindungen (5) sind  
Hexamethylen-1,6-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Tolylen-2,4-diisocyanat, Tolylen-2,6-diisocyanat, Phenylen-1,3-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), 4,4'-  
15 Methylen-bis(phenylisocyanat) und Dimethylphenyldiisocyanat.

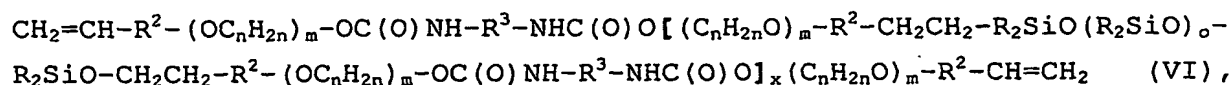
Organische Verbindungen (5) werden im zweiten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol  $\text{H}-\text{A}^1$ -Gruppe im Zwischenprodukt (4) eingesetzt.

20 In den eingangs erwähnten US 2003/0032726 und US 2003/0032751 wird Polyisocyanat immer im deutlichen Überschuss verwendet, im Gegensatz zu dem erfindungsgemäßen Verfahren. Von geringeren Mengen wird in den eingangs erwähnten US-Schriften abgeraten, da sie die Viskosität des Produktes erhöhen, was damit schwierig zu handhaben ist und ein Lösungsmittel erforderlich macht. Es herrscht damit ein deutliches Vorurteil gegen die erfindungsgemäße Verwendung des Polyisocyanates (5) im  
Unterschuss von 0,5 bis 1,0 Mol.

30 Für die Umsetzung im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden vorzugsweise Kondensationskatalysatoren (6), wie Di-n-butylzinndilaurat, Zinn-II-octoat, Dibutylzinn-diacetat, Kaliumoctoat oder tert. Amine, wie  
35 Dimethylcyclohexylamin, Dimethylaminopropyldipropanolamin, Pentamethyldipropylentriamin, N-Methylimidazol oder N-Ethylmorpholin, eingesetzt.

Ein bevorzugtes Siloxancopolymer wird erhalten, indem im ersten Verfahrensschritt ein  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydiorganosiloxan (1) im Überschuss mit einem Polyether (2) der Formel (IV) umgesetzt wird und im zweiten Verfahrensschritt das Zwischenprodukt (4),  
 5 ein HO-Polyether-Polysiloxan-Polyether-OH, mit einem Diisocyanat (5) der Formel (V) umgesetzt wird, wobei Urethan-Gruppen in das Siloxancopolymer eingeführt werden. Auch freier Polyether aus dem 1. Schritt wird dabei durch Urethanbildung gebunden:

10



15

wobei R,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , n, m und o die oben dafür angegebene Bedeutung haben und

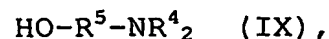
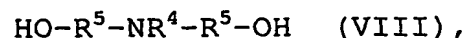
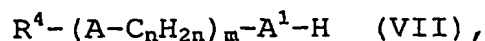
x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist.

20

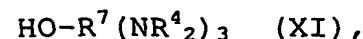
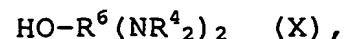
Die Urethangruppen in den erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymeren können als Donoren und Akzeptoren bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken wirken.

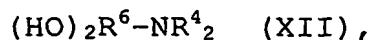
Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens können zusätzlich zu den organischen Verbindungen (5) noch weitere Verbindungen (7), die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv sind, eingesetzt werden. Beispiele für weitere Verbindungen (7) sind solche ausgewählt aus der Gruppe der Formeln

30



35





- 5 wobei  $\text{R}^4$  ein Wasserstoffatom oder einen Rest R, der  
gegebenenfalls ein Stickstoffatom enthalten kann, bedeutet,  
 $\text{R}^5$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10  
Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
 $\text{R}^6$  einen dreiwertigen organischen Rest mit 1 bis 100  
10 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen dreiwertigen  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein  
oder mehrere Sauerstoffatome enthält,  
 $\text{R}^7$  einen vierwertigen organischen Rest mit 1 bis 100  
Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen vierwertigen  
15 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der ein  
oder mehrere Sauerstoffatome enthält, und  
 $\text{A}^1$ , n und m die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Beispiele für Verbindungen der Formel (VII) sind

- 20 Methylpolyethylenoxid, Butylpolyethylenoxid,  
Methylpolyethylenoxid/polypropylenoxid und  
Methylpolypropylenoxid.

Beispiele für Verbindungen der Formel (VIII) sind

N-Methyldiethanolamin, N-Methyldipropanolamin,  
Dimethylaminopropyldipropanolamin, N-Dodecyldiethanolamin und  
N-Stearyldipropanolamin.

Beispiele für Verbindungen der Formel (IX) sind

- 30 N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylpropanolamin,  
N,N-Dimethylaminopropyl-methylethanolamin und  
Dimethyl-2-(2-aminoethoxy)ethanol.

Beispiele für Verbindungen der Formel (X) sind

- 35 1,5-Bis(dimethylamino)-pentan-3-ol, 1,5-Bis(methylamino)-  
pentan-3-ol und 1,7-Bis(dimethylamino)-heptan-4-ol.

Beispiele für Verbindungen der Formel (XI) sind

2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol,  
1,1,1-Tris(dimethylaminomethyl)-methanol und  
2,4,6- Tris(dimethylaminomethyl)-cyclohexanol.

- 5 Beispiele für Verbindungen der Formel (XII) sind  
N,N-Bis(dimethylaminopropyl)-3-aminopropan-1,2-diol,  
N,N-Bis(dimethylaminopropyl)-2-aminopropan-1,3-diol,  
N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)-carbaminosäuremonoglycerid,
- 10 Beispiele für Verbindungen der Formel (XIII) sind  
Dibutylamin, Octylamin, Benzylamin, 3-(Cyclohexylamino)-  
propylamin, 2-(Diethylamino)-ethylamin, Dipropylentriamin,  
Isophorondiamin, Dimethylaminopropylmethyamin,  
Aminopropylmorpholin, N,N-Bis(dimethylaminopropyl)amin,
- 15 Dimethylaminopropylamin.

Verbindungen der Formel (VIII) bis (XIII) bieten die Möglich-  
keit in dem Siloxanopolymer protonierbaren Stickstoff  
einzubauen.

- 20 Verbindungen der Formel (VII) werden im zweiten  
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,  
bevorzugt 0 bis 1 Mol, H-A<sup>1</sup>-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in  
Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (VIII) werden im zweiten  
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,  
bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in  
Verbindung (2) eingesetzt.

- 30 Verbindungen der Formel (IX) werden im zweiten  
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,  
bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in  
Verbindung (2) eingesetzt.

- 35 Verbindungen der Formel (X) werden im zweiten Verfahrensschritt  
in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol, bevorzugt 0 bis 1 Mol,  
HO-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XI) werden im zweiten  
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,  
bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in  
5 Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XII) werden im zweiten  
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,  
bevorzugt 0 bis 1 Mol, HO-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in  
10 Verbindung (2) eingesetzt.

Verbindungen der Formel (XIII) werden im zweiten  
Verfahrensschritt in Mengen von vorzugsweise 0 bis 2 Mol,  
bevorzugt 0 bis 1 Mol, HN-Gruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe in  
15 Verbindung (2) eingesetzt.

Der zweite Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der  
umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.),  
durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren  
20 Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der zweite  
Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 40°C  
bis 140°C, bevorzugt 60°C bis 100°C, durchgeführt.

Zur Erniedrigung der teilweise sehr hohen Produktviskositäten  
können gegebenenfalls niedermolekulare Stoffe, wie Alkohole  
oder Ether zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ethanol,  
Isopropanol, n-Butanol, 2-Butoxyethanol, Diethylenglycol-  
monobutylether, Tetrahydrofuran, Diethylenglycoldiethylether  
und Dimethoxyethan, wobei Diethylenglycolmonobutylether ein  
30 bevorzugtes Beispiel ist. Bevorzugte Zusatzmengen sind im Fall  
sehr viskoser Produkte bis zu 50 Gew.-%, besonders bevorzugt  
bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäßen hydrophilen  
Siloxancopolymere. Derartige Zusätze haben außerdem den  
Vorteil, dass die daraus entstehenden Produkte in Wasser  
35 leichter dispergierbar sind als die reinen Siloxancopolymere.

Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere können leicht in Wasser  
ohne weitere Hilfsstoffe, wie Emulgatoren, dispergiert werden,

sind damit selbstdispersgierend, und ergeben Emulsionen, insbesondere Microemulsionen.

5 Gegenstand der Erfindung sind daher Emulsionen, vorzugsweise Microemulsionen, enthaltend

- (A) erfindungsgemäße hydrophile Siloxancopolymere und
- (B) Wasser.

10 Die Emulsion enthält vorzugsweise 20 bis 60, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymere (A).

15 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Emulsionen, vorzugsweise Microemulsionen, durch Vermischen von

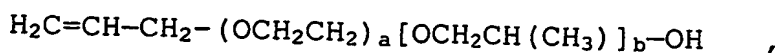
- (A) erfindungsgemäßen hydrophilen Siloxancopolymeren mit
- (B) Wasser.

20 Technologien zur Herstellung von Siliconemulsionen sind bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung durch einfaches Verrühren der erfindungsgemäßen Siloxancopolymere mit Wasser und gegebenenfalls anschließendes Homogenisieren mit Rotor-Stator-Homogenisatoren, Kolloidmühlen oder Hochdruckhomogenisatoren.

30 Die erfindungsgemäßen Siloxancopolymere oder deren Emulsionen können verwendet werden als hydrophile Weichmacher in der Textilindustrie, als hydrophile Weichspüler oder als hydrophil wirkende Additive bei der Herstellung und Ausrüstung von Fasern und Non-wovens.

## Beispiel 1:

491 g eines  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydiorganosiloxans mit 0,055 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff und einem Wassergehalt von 50 Gew.-%  
5 ppm werden mit 1001 g eines Allyalkoholethoxylat/propyloxylats der Formel



10 mit einem Verhältnis  $a : b = 1,0$ , einem Wassergehalt von 978 Gew.-%ppm und einer Jodzahl von 13,7 (als Jodzahl wird die Zahl bezeichnet, welche die bei der Addition an die aliphatische Mehrfachbindung verbrauchte Jodmenge in Gramm pro 100 Gramm  
eingesetztes, zu untersuchendes Material angibt) vermischt, die  
15 Mischung wird auf 100°C erwärmt und zur Mischung werden 0,28 g einer 2,7 Gew.-%igen (bezogen auf elementares Platin) Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in einem  $\alpha,\omega$ -Divinyldimethylpolysiloxan mit einer Viskosität von 1000 mPa's bei 25°C, eine Lösung des sogenannten Karstedt-  
20 Katalysators (dessen Herstellung in US 3,775,452 beschrieben ist), zudosiert. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich um ca. 6°C, worauf die gleiche Menge Katalysator nachdosiert wird. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin homogen. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei 100 bis 110°C wird eine Probe des Polyether-Polysiloxan-Zwischenproduktes abgekühlt, das eine Viskosität von 2 220 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C aufweist.

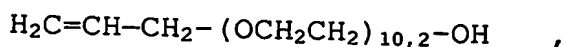
Bei 100°C werden nun 45,5 g Hexamethylen-1,6-diisocyanat (1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol HO-Gruppe des Zwischenproduktes)  
30 zudosiert und die Urethanbildung wird mit 100 mg Di-n-butylzinn-dilaurat katalysiert. Nach zwei Stunden bei 100°C wird das klare Reaktionsprodukt abgekühlt. Es besitzt eine Viskosität von ca. 100 000 mPa's bei 25°C.

35 40 g des hochviskosen Öls werden bei 50°C mit 60 g Wasser vermischt. Das Produkt ist leicht emulgierbar und bildet eine opaleszierende Microemulsion mit einem Urethangehalt von 0,14 mequ./g.



Beispiel 2:

960 g des  $\alpha,\omega$ -Dihydrogenpolydiorganosiloxans einem Wassergehalt von 50 Gew.-ppm aus Beispiel 1 werden mit 536 g eines Polyethers der Formel



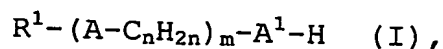
10 einem Wassergehalt von 686 Gew.-ppm gemischt und auf 100°C erwärmt. Dann werden 0,28 g der in Beispiel 1 beschriebenen Karstedt-Katalysatorlösung zugegeben, worauf die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 19 °C ansteigt und ein klares Produkt entsteht. Nach einer Stunde bei 100 bis 110°C wird  
15 vollständiger Umsatz des Si-gebundenen Wasserstoffs erreicht. Das Polyether-Polysiloxan-Zwischenprodukt hat eine Viskosität von 760 mm<sup>2</sup>/s bei 25°C.

Es werden nun 63 g N-Methyldiethanolamin (1,02 Mol HO-Gruppe je  
20 Mol HO-Gruppe des Polyethers) und 178 g Hexamethyldiisocyanat (0,99 Mol Isocyanatgruppe je Mol HO-Gruppe des Zwischenproduktes) nacheinander zudosiert. Die Urethanbildung wird mit 100 mg Di-n-butylzinndilaurat katalysiert. Nach zwei Stunden bei 100°C wird abgekühlt und es werden bei 70°C 64 g Essigsäure zugegeben. Das klare, bräunliche Produkt besitzt eine Viskosität von 120 000 mPa·s bei 25°C.

40 g des hochviskosen Öls werden bei 50°C mit 60 g Wasser vermischt. Unter leichtem Rühren bildet sich eine Microemulsion  
30 mit einem Urethangehalt von 0,39 mequ./g und einer Aminzahl von 0,12 (Aminzahl entspricht der Anzahl von ml 1N HCl, die zur Neutralisation von 1 g Substanz erforderlich ist).

**Patentansprüche**

1. Hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem  
in einem ersten Schritt  
Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-  
gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei  
Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit  
weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen  
(2) der allgemeinen Formel



wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten  
Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in  
einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,  
vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung  
aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,  
A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt  
aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,  
-C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest  
bedeutet,

$A^1$  einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt  
aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei  $R'$  einen  
einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18  
Kohlenstoffatomen bedeutet) bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

m eine ganze positive Zahl ist,

umgesetzt werden,

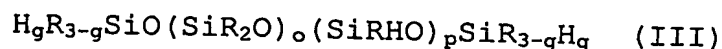
und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H- $A^1$ -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte  
(4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül  
mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt  
werden,

mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung  
der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen  
(1) und (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm.

2. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe im Zwischenprodukt (4) eingesetzt werden.

3. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Organopolysiloxane (1) solche der allgemeinen Formel

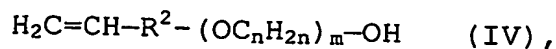


wobei R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
g 0, 1 oder 2,  
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und  
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist,  
mit der Maßgabe, dass pro Molekül mindestens ein Si-gebundenes Wasserstoffatom, vorliegt,  
eingesetzt werden.

4. Hydrophile Siloxancopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Organopolysiloxane (1)  $\alpha,\omega$ -Dihydrogendiorganopolysiloxane sind.

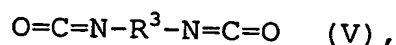
5. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass A und A<sup>1</sup> in Formel (I) ein Sauerstoffatom -O- sind.

6. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (2) ein Polyether der allgemeinen Formel



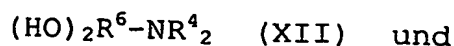
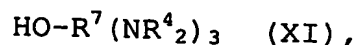
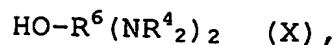
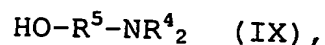
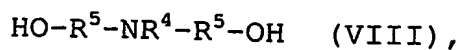
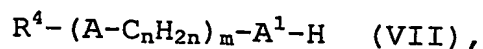
wobei  $\text{R}^2$  ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und  $n$  und  $m$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, ist.

7. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (5) ein Diisocyanat der allgemeinen Formel



wobei  $\text{R}^3$  einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, ist.

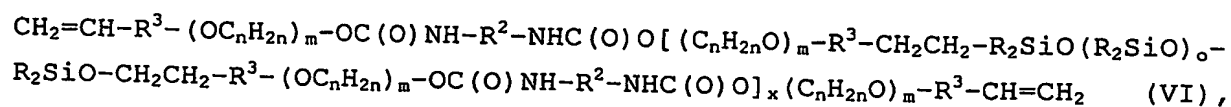
8. Hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Verfahrensschritt als weitere Verbindung (7) solche ausgewählt aus der Gruppe der Formeln



HNR<sup>4</sup><sub>2</sub> (XIII)

wobei R<sup>4</sup> ein Wasserstoffatom oder einen Rest R, der  
 5 gegebenenfalls ein Stickstoffatom enthalten kann, bedeutet,  
 R<sup>5</sup> einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10  
 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
 R<sup>6</sup> einen dreiwertigen organischen Rest mit 1 bis 100  
 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen dreiwertigen  
 10 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der  
 ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält,  
 R<sup>7</sup> einen vierwertigen organischen Rest mit 1 bis 100  
 Kohlenstoffatomen je Rest, vorzugsweise einen vierwertigen  
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 Kohlenstoffatomen, der  
 15 ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält, und  
 A<sup>1</sup>, n und m die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung  
 haben,  
 mitverwendet werden.

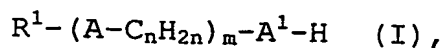
- 20
9. Hydrophile Siloxanopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis  
 8, dadurch gekennzeichnet, dass es solche der allgemeinen  
 Formel



wobei R gleich oder verschieden sein kann und einen  
 einwertigen, gegebenenfalls substituierten  
 30 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je  
 Rest bedeutet,  
 R<sup>2</sup> ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10  
 Kohlenstoffatomen,  
 R<sup>3</sup> einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40  
 35 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,  
 n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und  
 m eine ganze positive Zahl ist,  
 o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1500 und

x 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist,  
sind.

- 5 10. Verfahren zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere  
nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,  
dass in einem ersten Schritt  
Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-  
gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei  
10 Si-gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit  
weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen  
(2) der allgemeinen Formel



- 15 wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten  
Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in  
einer Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,  
vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung  
20 aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,  
A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt  
aus der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,  
-C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest  
bedeutet,  
A<sup>1</sup> einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt  
aus der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei R' einen  
einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18  
Kohlenstoffatomen bedeutet) bedeutet,  
n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und  
30 m eine ganze positive Zahl ist,  
umgesetzt werden,  
und in einem zweiten Schritt  
die so erhaltenen H-A<sup>1</sup>-Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte  
(4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül  
35 mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt  
werden,

mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm.

5

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Verbindungen (5), die pro Molekül mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, in Mengen von 0,5 bis 1,0 Mol Isocyanatgruppe je Mol H-A<sup>1</sup>-Gruppe im Zwischenprodukt (4) eingesetzt werden.

10

12. Emulsionen enthaltend

(A) hydrophile Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, und  
(B) Wasser.

15

13. Verfahren zur Herstellung der Emulsionen nach Anspruch 10 durch Vermischen von

20

(A) hydrophilen Siloxancopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, mit  
(B) Wasser.

## Zusammenfassung

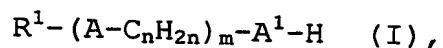
## Hydrophile Siloxancopolymere und Verfahren zu deren Herstellung

5

Beschrieben werden neue hydrophile Siloxancopolymere herstellbar indem.

in einem ersten Schritt

Organopolysiloxane (1), die pro Molekül mindestens ein Si-  
 10 gebundenes Wasserstoffatom, vorzugsweise mindestens zwei Si-  
 gebundene Wasserstoffatome, aufweisen, mit  
 weitgehend linearen oligomeren oder polymeren Verbindungen (2)  
 der allgemeinen Formel



15 wobei  $R^1$  einen einwertigen gegebenenfalls substituierten  
 Kohlenwasserstoffrest bedeutet, an den Si-H-Gruppen in einer  
 Hydrosilylierungsreaktion angelagert werden können,  
 vorzugsweise einen aliphatische C-C-Mehrfachbindung  
 aufweisenden Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

20 A einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus  
 der Gruppe von -O- , -C(O)-O- , -O-C(O)- , -O-C(O)-O- ,  
 -C(O)-NH- , -NH-C(O)- , Urethanrest und Harnstoffrest bedeutet,  
 $A^1$  einen zweiwertigen, polaren organischen Rest ausgewählt aus  
 der Gruppe von -O- , -NH- und -NR'- (wobei  $R'$  einen einwertigen  
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet)  
 bedeutet,

n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und

m eine ganze positive Zahl ist,

umgesetzt werden,

30 und in einem zweiten Schritt

die so erhaltenen H- $A^1$ -Gruppen aufweisenden Zwischenprodukte  
 (4) mit organischen Verbindungen (5), die pro Molekül

mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisen, umgesetzt werden,  
 mit der Maßgabe, dass der Wassergehalt der zur Herstellung der

35 hydrophilen Siloxancopolymere eingesetzten Verbindungen (1) und  
 (2) niedriger ist als 5000 Gew.-ppm.